

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C01G 23/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02816075.4

[43] 公开日 2004 年 11 月 3 日

[11] 公开号 CN 1543437A

[22] 申请日 2002.8.13 [21] 申请号 02816075.4

[30] 优先权

[32] 2001.8.20 [33] JP [31] 249392/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008239 2002.8.13

[87] 国际公布 WO2003/016218 日 2003.2.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.17

[71] 申请人 大塚化学株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 犬伏昭嘉 松永治惠 广井良一

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

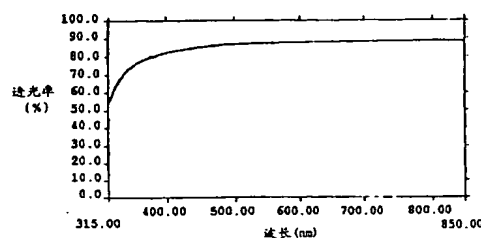
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称 多层状钛酸、层状钛酸、层状氧化钛,以及层状钛酸的制备方法

[57] 摘要

多层状钛酸, 其特征在于: 它由通式为 $A_x M_y \square_x Ti_{2-(y+z)} O_4$, 其中 A 和/或 M 为不同金属, 它们的化合价各为 1-3, \square 表示 Ti 所占的缺陷位, x 为正的实数, 它满足 $0 < x < 1.0$, y 和 z 各自为正的实数, 它们满足 $0 < y + z < 1.0$ 的多层状钛酸盐经酸处理, 使其中 40-99% 的 A 和/或 M 离子被氢离子或水合氢离子取代的方法而制得; 层状钛酸, 其特征在于: 使多层状钛酸与碱性化合物反应将多层状钛酸解层的方法而制得; 层状二氧化钛, 其特征在于: 将所述层状钛酸经热处理一类方法而制得。



1543437-4274

1. 多层状钛酸, 由通式为 $A_xM_y\Box_zTi_{2-(y+z)}O_4$ 的多层状钛酸盐经酸处理, 使 40—99% 的 A 和/或 M 离子被氢离子或水合氢离子取代的方法而制得, 其中 A 和/或 M 为不同金属, 它们的化合价各为 1—3, \Box 表示 Ti 的缺陷位, x 为正的实数, 它满足 $0 < x < 1.0$, 且 y 和 z 各自或为 0 或为正的实数, 它们满足 $0 < y+z < 1.0$ 。

2. 如权利要求 1 所述的多层状钛酸, 其特征在于: 通过使 75—99% 的所述 A 和/或 M 离子被氢离子或水合氢离子取代而制得。

3. 如权利要求 1 所述的多层状钛酸, 其特征在于: 通过使 40—75% 的所述 A 和/或 M 离子被氢离子或水合氢离子取代而制得。

4. 层状钛酸, 通过使具有层间膨胀作用的碱性化合物作用于权利要求 1—3 中任一项所述的多层状钛酸, 使所述多层状钛酸解层而制得。

5. 如权利要求 4 所述的层状钛酸, 其特征在于: 所述的碱性化合物的用量为多层状钛酸的离子交换容量的 5—200 当量%, 使所述多层状钛酸解层为平均厚度为 $0.01-2\mu m$ 。

6. 如权利要求 5 所述的层状钛酸, 其特征在于: 使所述的碱性化合物的用量为多层状钛酸的离子交换容量的 5—40 当量%。

7. 如权利要求 4, 5 或 6 所述的层状钛酸, 其特征在于: 作用于多层状钛酸而使其解层后, 所述的碱性化合物经酸处理而被去除。

8. 层状氧化钛, 由如权利要求 4, 5, 6, 或 7 所述的层状钛酸经热处理或水热处理后制得。

9. 层状钛酸悬浮液, 通过将如权利要求 4, 5, 6, 或 7 所述的层状钛酸分散于液体介质中而制成。

10. 钛酸薄膜, 通过将如权利要求 9 所述的层状钛酸悬浮液涂覆在基片上, 然后干燥而制得。

11. 氧化钛薄膜, 其特征在于: 通过将如权利要求 10 所述的钛酸薄膜经加热而制得。

12. 层状钛酸的制备方法, 包括下列步骤: 制备如权利要求 1—3 中任一项所述的多层状钛酸, 使具有层间膨胀作用的碱性化合物, 以多层状钛酸的离子交换容量的 5—200 当量% 的量, 作用于多层状钛酸, 使多层状钛酸解层为平均厚度

达 $0.01-2\mu\text{m}$ 。

13. 如权利要求 12 所述的层状钛酸的制备方法，其特征在于：具有层间膨胀作用的碱性化合物，以多层状钛酸的离子交换容量的 5—40 当量%的加入量，作用于多层状钛酸。

5 14. 层状钛酸的制备方法，包括下列步骤：通式为 $A_xM_y\Box_z\text{Ti}_{2-(y+z)}\text{O}_4$ 的多层状钛酸盐经酸处理，使其中 99%或以上的 A 和/或 M 离子被氢离子或水合氢离子取代而转化为多层状钛酸，并且使具有层间膨胀作用碱性化合物，以 5—40 当量%的量作用于该多层状钛酸，而使该多层状钛酸，使其解层为平均厚度达 $0.01-2\mu\text{m}$ ，所述通式中，A 和/或 M 为不同金属，它们的化合价各为 1—3， \Box 表示
10 Ti 的缺陷位，x 为正的实数，它满足 $0 < x < 1.0$ ，且 y 和 z 各自或为 0 或为正的实数，它们满足 $0 < y+z < 1.0$ 。

多层状钛酸、层状钛酸、层状氧化钛，
以及层状钛酸的制备方法

5

发明领域

本发明涉及多层状钛酸、层状钛酸、层状氧化钛，以及层状钛酸，它们有许多用途，包括用于油漆和树脂、化妆品、颜料与催化剂的填料，还可利用其本身性能，诸如阻热性，增强性，滑移性，防紫外辐射性，反射热辐射性，光催化性，气阻性，以及离子交换性能。本发明还涉及层状钛酸的制备方法。

发明背景

由通式： $A_xM_y\Box_zTi_{2-(y+z)}O_4$ （其中 A 和/或 M 为不同的金属，它们的化合价各自为 1—3， \Box 表示 Ti 的缺陷位，x 为正的实数，它在 $0 < x < 1.0$ 之间，y 和 z 各自为 0 或正的实数，它们在 $0 < y+z < 1.0$ 之间）表示的多层状钛酸盐的制备方法，已在日本专利 2656778 和由 D.Groult, C.Mercy 和 B.Raveau 发表在《固体化学杂志》(J. of Solid State Chemistry, vol.32, 289(1980)的论文上已有表述。根据这些制备方法，多层状钛酸盐可由含金属 A 和/或 M 的碳酸盐，硝酸盐或氧化物，以及二氧化钛的混合物经灼烧而成。

本发明申请人先前发现了多层状钛酸盐的制备方法，该盐具有层状结构，其颗粒团聚的倾向低，具有优异分散性。该方法现已申请日本专利，专利号为：3062497。根据该制备方法，提供含有诸如金属 A 的氢氧化物，碳酸盐或硝酸盐，经热分解生成金属 A 的氧化物的化合物；金属 M 的氢氧化物，碳酸盐或硝酸盐，经热分解生成金属 M 的氧化物的化合物；以及二氧化钛或经热分解生成二氧化钛的钛化合物的混合物。然后在该混合物中添加诸如碱金属或碱土金属的氯化物或硫酸盐作助熔剂进行灼烧。

多层状钛酸盐具有离子交换性，以及在它们的层间插入碱性化合物时具有类似膨润土和膨胀型云母的膨胀性。国际专利公开号为 WO 99/11574 叙述了制备层状二氧化钛的方法，该方法将胺或铵化合物与二氧化钛混合，混合物经搅拌后使层状二氧化钛的溶胶脱层为单层或多层，该溶胶经喷雾干燥成

细空心颗粒，再经研磨。

层状云母和滑石用作油漆和树脂，化妆品和颜料的填料。日本专利 3062497 所述的制备方法制得的多层状钛酸盐也具有良好分散性能的层状结构，但跟高质量云母相比，其颗粒直径/厚度之比较小。因此对于多层状钛酸盐要求具有较高的颗粒直径/厚度之比。

国际专利公开号为 WO 99/11574 揭示了已知的分散方法对于多层状钛酸盐的解层很有用。

在引用上面国际专利所述的方法中，冷冻干燥或喷雾干燥方法能阻止层状氧化钛溶胶的重新合层或重新团聚，以及改善分散性能。这类冷冻干燥或喷雾干燥法要求特种设备，降低产率和增加能耗，会受到质疑。

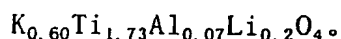
发明内容

本发明的目的在于提供层状钛酸盐，多层状钛酸盐作层状钛酸盐的起始原料，再由它得到层状氧化钛，该方法解决了常遇的问题，无需特种设备，产品具有高颗粒直径/厚度之比和良好的分散性能，还提供了层状钛酸盐的制备方法。

本发明的特色在于，由通式 $A_x M_y \square_{2-(y+z)} O_4$ (其中 A 和/或 M 为不同金属，各自的化合价为 1-3， \square 表示 Ti 的缺陷位，x 为正的实数，它在 $0 < x < 1.0$ 之间，y 和 z 各自为 0 或正的实数，它们在 $0 < y+z < 1.0$ 之间) 表示的多层状钛酸盐经酸处理，40~90% 的 A 和/或 M 离子被氢离子或水合氢离子替代从而得到本发明的多层状钛酸盐。

上述通式表示的多层状钛酸盐可通过例如日本专利 3062497 所揭示的合成方法制备。其中原料由金属 A、M 和 Ti 的各自氧化物或经热分解可生成氧化物的各自化合物制得。该原料与碱金属或碱土金属的氯化物或硫酸盐作助熔剂混合，助熔剂/原料的重量之比为 0.1~2.0。该混合物在 700~1200℃ 下经灼烧成多层状钛酸盐。

在上述通式中，A 为金属，其化合价为 1~3，它最好选自下列一组元素中的至少一种：Li，Mg，Zn，Cu，Fe，Al，Ga，Mn 和 Ni。特殊实施例中包括 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ ， $Rb_{0.75}Ti_{1.75}Li_{0.25}O_4$ ， $Cs_{0.70}Ti_{1.77}Li_{0.23}O_4$ ， $Ce_{0.7}Ti_{1.825}\square_{0.175}O_4$ ， $Ce_{0.7}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4$ ， $K_{0.6}Ti_{1.6}Mg_{0.4}O_4$ ， $K_{0.8}Ti_{1.6}Ni_{0.4}O_4$ ， $K_{0.6}Zn_{1.6}Mg_{0.4}O_4$ ， $K_{0.8}Ti_{1.6}Cu_{0.4}O_4$ ， $K_{0.8}Ti_{1.2}Fe_{0.8}O_4$ ， $K_{0.8}Ti_{1.2}Mn_{0.8}O_4$ ， $K_{0.7}Ti_{1.73}Li_{0.23}Mg_{0.06}O_4$ 和



多层状钛酸盐的片状晶体经酸处理可转化成含有取代 A 和/或 M 离子的水合氢离子的多层状钛酸。这里采用的多层状钛酸意指层间包含水分子的水合钛酸。酸处理中采用的酸的类别并未特别指明，它可以是诸如盐酸，硫酸，5 硝酸，磷酸或硼酸一类矿物酸，或有机酸。层状钛酸盐的类别，酸的类别与浓度以及多层状钛酸盐的浆液浓度均可影响 A 和/或 M 离子的离子交换率。通常酸的浓度愈高，浆液浓度愈高，则留在层间的阳离子数愈多，从而降低了解层的发生率。因而，在随后须经解层的层状钛酸仍保持较大部分的多层状钛酸盐的原有厚度。离子交换率一般较佳在 40~99%，更佳在 75~99%。离子交
10 换率过低有时会妨碍后面用碱性化合物进行的解层效果。如果除去层间阳离子有难度，如有必要，可重复进行酸处理。

上述专利所揭示的合成多层状钛酸盐采用的助熔剂灼烧工艺，A 和/或 M 离子的离子交换率一般不可能超过 99%。因而，采用这种多层状钛酸盐作原料充分地抑制了层间膨胀的倾向，因而阻止了分离成单层的可能。结果提供的
15 层状钛酸具有高达几十乃至几百层厚度的钛酸。

国际专利公开号为 W099/11574 中所述的 A 和/或 M 离子的离子交换率对于固相工艺合成多层状钛酸盐而言达到接近 100%。然而，采用这类多层状钛酸盐作原料会造成增加解层为单层的机遇。因此，正如前述，A 和/或 M 离子的离子交换率较佳维持在 40~99%，更佳在 75~99%之间。

20 如果多层状钛酸经由酸处理而得到，因而离子交换率超过 99%的话，则如前所述，有可能解层成单层。如果采用这种多层状钛酸，最好相应地减少碱性化合物的用量。这样或多或少降低了由多层状钛酸解层为单层部分的发生率。然而，在干燥工序中会出现团聚现象。也会减小长短径之比。

本发明的特点在于，层状钛酸是通过具有层间膨胀作用的碱性化合物对
25 本发明的多层状钛酸起作用，由此对该多层状钛酸进行解层，从而得到本发明的层状钛酸。

具有层间膨胀作用的碱性化合物的例子包括烷基胺，如甲胺，乙胺，正丙胺，二乙胺，三乙胺，丁胺，戊胺，己胺，辛胺，十二烷基胺，十八烷基胺，二戊胺，二辛胺和 2-乙基己胺和它们的盐类。链醇胺，如乙醇胺，二乙
30 醇胺，三乙醇胺，异丙醇胺，二异丙醇胺，三异丙醇胺，和 2-氨基-2 甲基-1-丙醇和它们的盐类。季铵氢氧化物，如四甲铵氢氧化物，四乙铵氢氧化物，

四丙铵氢氧化物和四丁铵氢氧化物和它们的盐类。季铵盐，如十六烷基三甲铵盐，十八烷基三甲铵盐，苄基三甲铵盐，二甲基-二(十八烷基)铵盐，二甲基十八烷基铵盐和十八烷基双(2-羟基乙基)甲铵盐，3-甲氧基丙胺，3-乙氧基丙胺之类化合物。这些碱性化合物可以单独使用，也可以组合使用。

- 5 作用于多层状钛酸的碱性化合物可以直接添加，或以稀释的水或水性介质的溶液形式加入到多层状钛酸的水或水性介质的悬浮液内，然后进行搅拌。碱性化合物的用量较佳为多层状钛酸的离子交换容量的 5~200 当量%，更佳为 5~40 当量%。这里采用的离子交换容量意指 $mx+ny$ 给出的值，其中 m ， n 分别为由通式 $A_xM_y\Box_zTi_{2-(y+z)}O_4$ 表示的多层状钛酸盐中金属 A 和/或 M 的化合价。其中 A 和/或 M 为不同金属，它们的化合价各自为 1—3， \Box 表示 Ti 的缺陷位， x 为正的实数，它在 $0 < x < 1.0$ 之间， y 和 z 各自为 0 或正的实数，它们在 $0 < y+z < 1.0$ 之间。碱性化合物的用量少于能使多层状钛酸解层为平均厚度达 $0.01-2\mu m$ 的层状钛酸所需的当量数。如果低于 5 当量%，多层状钛酸不发生解层作用，如果大于 40 当量%，解层作用可能过度，会导致，厚度为小于 $0.01\mu m$ 的层状
- 10 钛酸的比例增加。在随后干燥工序中，会增大解层或再团聚的发生率。在有些场合中，这会妨碍常规粉体生产中采用的过滤干燥工艺(a filter drying process)法，而要求喷雾干燥或冷冻干燥法。用量超过 200 当量%不会提高解层效果，因而从成本上看也不经济。

- 20 在多层状钛酸中添加碱性化合物后的混合物，经搅拌后使多层状钛酸发生解层。在此工艺中，最好避免使用高剪切力搅拌，因为这种强力搅拌会造成层状钛酸颗粒变小，长短径比率过低的细小颗粒增多。最好采用低搅拌强度，使得碱性化合物温和的多层膨胀作用导致多层钛酸的解层，可以获得与作为起始原料的多层状钛酸盐粒度分布相当的层状钛酸。

- 25 碱性化合物作用下解层后，如遇需要，反应产物可经酸处理，使解层作用后的碱性化合物或部分去除或全部去除。同时，钛酸中剩余的部分 A 和/或 M 离子经该次酸处理被除去。例如，多层状钛酸盐中 50—99%的 A 和/或 M 离子经这次酸处理后可被氢离子或水合氢离子取代。也可以高于 99%的 A 和/或 M 离子被氢离子或水合氢离子取代。可以预期，酸处理伴有加热可加速反应，还可以抑制干燥时多层状钛酸的团聚作用。

- 30 为了进一步改善层状钛酸的分散性，可以采用广知的表面处理或表面涂覆技术。需要时还可以在层状钛酸悬浮液中添加分散稳定剂。

本发明一个特色为，上述层状钛酸经加热或水热处理制得层状氧化钛。

热处理温度较佳为 200—1200℃，更佳在 300—1000℃。水热处理温度较佳为 120℃或更高，更佳为 150℃或更高。通过这种热处理或水热处理，层状钛酸可大部分转化成氧化钛，并且仍呈层状结构，以及小部分转化为有剩余 A 和 / 或 M 离子形成的化合物。

而且，本发明层状钛酸在液体介质中的分散产生层状钛酸的悬浮液。如果将此层状钛酸悬浮液施涂于玻璃，陶瓷，金属或树脂膜一类基片上，干燥后形成钛酸薄膜。由于该薄膜的高折光率和高介电常数，因而它可用作抗反射膜或具有高介电常数薄膜。可以预期，它具有光催化，紫外线屏蔽和热反射功能。水，水性介质和有机溶剂介质等是用于层状钛酸分散的有用的液体介质。为有助于生成薄膜，必要时可添加聚合物，分散剂，表面活性剂，有机或无机溶胶等，其添加量为不妨碍本发明的目的。

经施用层状钛酸悬浮液而形成的薄膜随后在 300℃或以上温度下进行处理。该处理使钛酸转化成氧化钛，形成氧化钛薄膜。该氧化钛薄膜可用作性能优异的光催化膜，高折射率膜，高介电常数膜，紫外线屏蔽膜或热反射膜。

根据本发明一个制作层状钛酸的方法，使用经由助溶剂灼烧工艺合成的多层状钛酸盐作起始原料。具有特色的是，多层状钛酸首先将多层状钛酸盐中较佳为 40—99%，更佳为 75—99%的 A 和 / 或 M 离子被氢离子或水合氢离子取代而制取。然后使具有层间膨胀作用，其用量较佳为 5—200 当量%，更佳为 5—40 当量%的碱性化合物作用于多层状钛酸，使该钛酸解层后的平均厚度为 0.01—2μm。

根据本发明另一个制作层状钛酸的方法，使用经由固相反应工艺合成的多层状钛酸盐作起始原料。具有特色的是，由通式 $A_xM_y\Box_{2-(y+z)}O_4$ (其中 A 和 / 或 M 为不同金属，各自的化合价为 1—3， \Box 表示 Ti 的缺陷位，x 为正的实数，它在 $0 < x < 1.0$ 之间，y 和 z 各自为 0 或正的实数，它们在 $0 < y+z < 1.0$ 之间) 表示的多层状钛酸盐经酸处理，使 99%以上的 A 和 / 或 M 离子被氢离子或水合氢离子取代而转化成多层状钛酸。接着，使具有层间膨胀作用，其用量较佳为 5—40 当量%的碱性化合物作用于多层状钛酸，使该钛酸解层后的平均厚度为 0.01—2μm。

如前所述，本发明制作的是非常薄的层状钛酸。干燥过程易造成该粉体颗粒的团聚，因此有可能形成比原先颗粒度更大的片状颗粒。

附图简要说明

图 1 所示为实施例 7 的 PET 上形成的多层状钛酸的薄膜的吸收光谱。

图 2 所示为 PET 的吸收光谱, 以及

图 3 所示为实施例 12 制得的层状钛酸化合物经反射法测得的紫外-可见光的吸收光谱。

本发明优选实施方式

本发明通过下面特定实施例的方式叙述。然而, 本发明不限于这些实施例。化合物中元素经过定量分析, 特别指出的是 K, Ti 或 Mg 的含量经由 X 射线荧光光谱分析法测定, 并以各自氧化物 K_2O , TiO_2 或 MgO 的形式表示。Li 的量通过将化合物溶解在含硫酸铵的硫酸中, 用光谱化合物分析测定, 以 Li_2O 的量记录。

实施例 1

- 27.64g 碳酸钾, 4.91g 碳酸锂, 69.23g 二氧化钛和 74.56g 氯化钾经干磨后混合成原料。随后在 $1,100^{\circ}C$ 下灼烧 4 小时。灼烧后, 将样品浸泡在 10kg 纯水中, 搅拌 20 小时, 分离后用水洗涤, 在 $110^{\circ}C$ 下进行干燥。生成的白色粉未经鉴定为多层状钛酸盐 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$, 它的平均粒径为 $44\mu m$, 平均厚度为 $3\mu m$ 。
- 65g 该 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 经搅拌分散于 5kg 3.5% 盐酸中, 其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。随后进行分离, 再用水洗涤, 得到多层状钛酸。多层状钛酸中 K_2O 的余量为 2.0%。K 的离子交换率达 92%, 而 Li 的离子交换率达 99% 以上。K 和 Li 的离子交换合量达 94%。将该多层状钛酸分散于 5kg 水中。随后, 边搅拌边加入 250g (11 当量%) 1% 正丙胺的水溶液。搅拌 30 分钟后, 加入 3.5% 盐酸溶液, 将溶液的酸度 pH 调节为 2.0。再搅拌 1 小时后, 该分散液经吸滤而进行分离。将过滤后的湿滤饼分散于水中。用水洗涤后再进行分离。该过程重复三次直至洗涤完全。反应产物在 $110^{\circ}C$ 下干燥 15 小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。该粉体中 K_2O 的余量为 1.1%, 其平均粒径为 $30\mu m$, 平均厚度为 $0.3\mu m$ 。

实施例 2

- 采用如实施例 1 相同条件合成多层状钛酸盐, $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 。将 65g 该 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 经搅拌分散于 5kg 0.17% 盐酸中, 其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。随后进行分离, 再用水洗涤, 得到多层状钛酸。
- 5 多层状钛酸中 K_2O 的余量为 4.5%。K 的离子交换率达 82%, 而 Li 的离子交换率达 99% 以上。K 和 Li 的离子交换含量达 86%。将该多层状钛酸分散于 5kg 水中。随后, 边搅拌边加入 250g(11 当量%) 1% 正丙胺的水溶液。搅拌 30 分钟后, 加入 3.5% 盐酸溶液, 将溶液的酸度 pH 调节为 2.0。再搅拌 1 小时后, 该分散液经吸滤而进行分离。将过滤后的湿滤饼分散于水中。水洗涤后再进行
- 10 分离。该过程重复三次直至洗涤完全。反应产物在 110℃ 下干燥 15 小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。该粉体中 K_2O 的余量为 2.3%, 其平均粒径为 32μm, 平均厚度为 0.6μm。

实施例 3

- 15 采用如实施例 1 相同条件合成层状钛酸, 不同仅在于解层中采用的碱性化合物为 350g(12 当量%) 1% 异丙醇胺溶液。测定结果表明, 该粉体中 K_2O 的余量为 1.0%, 其平均粒径为 30μm, 平均厚度为 0.2μm。

实施例 4

- 20 采用如实施例 1 相同条件合成多层状钛酸盐, $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$, 不同仅在于灼烧温度为 950℃。其平均粒径为 9μm, 平均厚度为 1μm。该多层状钛酸盐经历如实施例 1 相同分离处理, 得到未经干燥的层状钛酸, 随后将它分散于水中成为 5% 的浆料。将该浆料置于压力容器内, 在 150℃ 下经水热处理达 48 小时, 再次分离后在 110℃ 下干燥。形成的粉体经鉴定为含锐钛矿型的层状钛
- 25 酸。其平均粒径为 8.6μm, 平均厚度为 0.3μm。

实施例 5

- 28.3g 碳酸钾, 11.7g 氢氧化镁, 64g 二氧化钛和 75g 氯化钾经干磨后混合成原料。随后在 1,100℃ 下灼烧 3 小时制得多层状钛酸盐 $K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.60}O_4$ 。
- 30 将灼烧后的样品浸泡在 10kg 纯水中, 搅拌 20 小时, 分离后用水洗涤, 在 110℃ 下进行干燥。生成的白色粉末的平均粒径为 5μm, 平均厚度为 1μm。

将 65g 该 $K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ 经搅拌分散于 5kg 3.5% 盐酸中, 其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。该交换过程重复三次。随后进行分离, 再用水洗涤, 得到多层状钛酸。多层状钛酸中 K_2O 和 MgO 的余量分别为 0.5% 和 1.0%。K 的离子交换率达 98%, 而 Mg 的离子交换率达 92%。K 和 Mg 的离子交换含量达 96%。将该多层状钛酸分散于 5kg 水中。随后, 边搅拌边加入 500g(23 当量%)1% 正丙胺的水溶液。搅拌 30 分钟后, 加入 3.5% 盐酸溶液, 将溶液的酸度 pH 调节为 2.0。再搅拌 1 小时后, 该分散液进行分离。将过滤后的湿滤饼分散于水中。水洗涤后再进行分离。该过程重复三次直至洗涤完全。反应产物在 110℃ 下干燥 15 小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。其平均粒径为 5 μm , 平均厚度为 0.3 μm 。

实施例 6

将具有平均粒径 9 μm 的多层状钛酸盐, $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 用作原料。采用该原料和如实施例 1 相同的条件得到干燥的层状钛酸粉体, 然后在 500℃ 下灼烧 2 小时, 得到的产品经 X 射线荧光光谱分析测定表明该粉体为含有锐钛矿型的二氧化钛。经 800℃ 下灼烧 2 小时后, 该粉体的 X 射线衍射图表明该粉体含有金红石型二氧化钛衍射峰和少量六钛酸钾的衍射峰。该粉体仍能维持较好的层状结构。

实施例 7

采用如实施例 1 相同的条件, 由多层状钛酸盐, $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 合成多层状钛酸。分离后, 将该多层状钛酸分散于 750g(33 当量%)1% 丙胺溶液。将该层状钛酸悬浮液涂覆于 PET 片上, 在室温下干燥, 形成多层状钛酸薄膜, 再在 110℃ 下干燥。该薄膜的椭圆对称测量表明它的折射率为 2.3。空腔谐振器测量表明它的介电常数在 3 兆赫下为 3.44(该薄膜的厚度为 9.5 μm , PET 片的厚度为 100 μm), 而未经涂覆的 PET 片的值为 3.17。用紫外-可见光吸收光谱仪测得的形成于 PET 片上的多层状钛酸多层的厚度为 0.8 μm 。测得的吸收光谱示于图 1, 并将 PET 的吸收光谱也单独示于图 2 作参考。

实施例 8

采用如实施例 7 相同的条件合成层状钛酸悬浮液, 将该悬浮液涂覆于玻

璃基片上，自然风干后形成的层状钛酸薄膜再在 120℃下干燥。该薄膜在 300℃热处理 1 小时，将钛酸转化成二氧化钛。在热处理前和 300℃下热处理后分别滴加 0.1ml 10ppm 亚的甲基蓝水溶液到玻璃片的薄膜上以及单玻璃片上。每块样品在黑光(1mW.cm⁻²)下曝光 2 小时。实验结果表明，在 120℃下干燥的薄膜的亚甲基蓝的蓝色稍微变浅，而在 300℃下进行热处理的薄膜蓝色完全退去，而仅玻璃片上的仍维持其蓝色。

实施例 9

27.64g 碳酸钾，4.91g 碳酸锂，69.23g 二氧化钛经干磨后混合成原料。随后在 850℃下灼烧 4 小时。生成的多层状钛酸盐经测定为 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ ，经研磨后其平均粒径为 5μm，平均厚度为 2μm。将 65g 该 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 经搅拌分散于 5kg 3.5%盐酸中，然后过滤。产物在布氏漏斗内用 5kg 2.0%盐酸溶液洗涤得到多层状钛酸，其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。随后用水洗涤。多层状钛酸中 K₂O 的余量为 0.14%。K 和 Li 的离子交换含量达 99.6%。将该多层状钛酸分散于 5kg 水中。随后，边搅拌边加入 250g(11 当量%)1%正丙胺的水溶液。搅拌 30 分钟后，加入 3.5%盐酸溶液，将溶液的酸度 pH 调节为 2.0。再搅拌 1 小时后，该分散液经吸滤而分离。将过滤后的湿滤饼分散于水中。用水洗涤后再进行分离。该过程重复三次直至洗涤完全。反应产物在 110℃下干燥 15 小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。发现该粉体由厚度为 0.1μm 或更低的非常薄的钛酸层迭加而成，其片状形态具有比原料粒径大的尺寸。其平均粒径为 10μm，平均厚度为 0.5μm。

实施例 10

采用如实施例 1 相同条件合成多层状钛酸盐， $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ ，不同仅在于灼烧温度为 950℃。其平均粒径为 9μm，平均厚度为 1μm。

将 13g 该 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 经搅拌分散于 200g 1.75%盐酸中，得到多层状钛酸，其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。随后用水洗涤，得到多层状钛酸中 K₂O 的余量为 6.0%。K 的离子交换率达 76%，而 Li 的离子交换率达 99 以上%。K 和 Li 的离子交换含量达 82%。将该多层状钛酸分散于 600g 水中。随后，边搅拌边加入 250g(22 当量%)0.6%的 3-甲氧基丙胺的水溶液。搅拌 1 小时后，加入 100g 3.5%盐酸溶液。此后，该分散溶液在 60℃下搅

拌, 然后吸滤而分离。将过滤后的湿滤饼分散于水中。用水洗涤后再进行分离。该过程重复三次直至洗涤完全。反应产物在 110℃下干燥 15 小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。该粉体中 K_2O 的余量为 2.1%, 其平均粒径为 6.2 μm , 平均厚度为 0.04 μm 。

5

实施例 11

27.64g 碳酸钾, 4.91g 碳酸锂, 69.23g 二氧化钛和 74.56g 氯化钾经干磨后混合成原料。随后在 1,100℃下灼烧 4 小时。将样品浸泡在 10kg 纯水中, 搅拌 20 小时, 分离后用水洗涤, 在 110℃下进行干燥。生成的白色粉末经鉴定为多层状钛酸盐 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$, 它的平均粒径为 44 μm , 平均厚度为 3 μm 。

将 10g 该 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 经搅拌分散于 1kg 0.5N 乙酸中, 得到多层状钛酸, 其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。分离后用水洗涤。多层状钛酸中 K_2O 的余量为 8.0%, Li_2O 的余量为 1.1%。K 的离子交换率达 67%, 而 Li 的离子交换率达 58%。K 和 Li 的离子交换合量达 65%。将该多层状钛酸分散于 1kg 水中。随后, 边搅拌边加入 63g(18 当量%)1%正丙胺的水溶液。搅拌 30 分钟后, 加入 3.5%盐酸溶液, 该分散液在 60℃下搅拌。该分散液经吸滤而分离。将过滤后的湿滤饼分散于水中。用水洗涤后再进行分离。该过程重复二次直至洗涤完全。反应产物在 110℃下干燥 15 小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。发现该粉体中 K_2O 的余量为 2.5%。经测定, 该粉体 K 的离子交换率达 90%, 而 Li 的离子交换率达 99 以上%。其平均粒径为 29 μm , 平均厚度为 0.25 μm 。

实施例 12

采用如实施例 11 相同条件合成多层状钛酸盐, $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 。将 10g 该 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 经搅拌分散于 1kg 2%硼酸中, 使 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。分离后用水洗涤, 得到多层状钛酸中 K_2O 的余量为 11%, Li_2O 的余量为 2.1%。K 的离子交换率达 53%, 而 Li 的离子交换率达 16%。K 和 Li 的离子交换合量达 44%。将该多层状钛酸分散于 1kg 水中。随后, 边搅拌边加入 33g(100 当量%)10%正丙胺的水溶液。搅拌 1 小时后, 加入 100g 3.5%盐酸溶液, 随后进行搅拌与分离。将过滤后的湿滤饼分散于水中。用水洗涤后再进行分离。该过程重复二次直至洗涤完全。反应产物在 110℃下干燥 15

小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。经测定,发现该粉体中 K_2O 的余量为 7.3%。该粉体 K 的离子交换率达 71%,而 Li 的离子交换率达 99 以上%。其平均粒径为 $32\mu m$,平均厚度为 $0.4\mu m$ 。图 3 为采用反射法测得该粉体的紫外-可见光光谱谱图。紫外吸收出现在波长低于 400nm 区域。

5

实施例 13

采用如实施例 1 相同条件合成多层状钛酸盐, $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 。不同仅在于灼烧温度为 $950^\circ C$ 。将 10g 该 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ (其平均粒径为 $9\mu m$,平均厚度为 $1\mu m$) 经搅拌分散于 1kg 0.5N 乙酸中,得到多层状钛酸化合物,其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。分离后用水洗涤,得到多层状钛酸中 K_2O 的余量为 7.9%, Li_2O 的余量为 1.1%。K 的离子交换率达 68%,而 Li 的离子交换率达 58%。K 和 Li 的离子交换合量达 66%。将该多层状钛酸分散于 1kg 水中。随后,边搅拌边加入 80g (23 当量%) 1% 正丙胺的水溶液。搅拌 1 小时后,加入 100g 3.5% 盐酸溶液,随后该分散液在 $60^\circ C$ 下搅拌,再吸滤。15 将过滤后的湿滤饼分散于 1kg 0.5N 盐酸溶液中。再搅拌后吸滤。该过程重复三次。将分离后的湿滤饼分散于水中,用水洗涤再分离,该过程重复二次直至洗涤完全。反应产物在 $110^\circ C$ 下干燥 15 小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。经测定,该粉体中 K_2O 的余量为 0.2%, K 的离子交换率达 99.3%,而 Li 的离子交换率达几近 100%。其平均粒径为 $7.8\mu m$,平均厚度为 $0.1\mu m$ 。

20

实施例 14

实施例 13 中采用的 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ (其平均粒径为 $9\mu m$,平均厚度为 $1\mu m$) 作原料。采用该原料和如实施例 11 相同的条件得到层状钛酸化合物。经测定,该粉体中 K_2O 的余量为 2.0%, K 的离子交换率达 92%,而 Li 的离子交换率达 99% 以上。其平均粒径为 $8.2\mu m$,平均厚度为 $0.15\mu m$ 。未经干燥的产物分散于水中成 5% 的浆料。将该浆料置于压力容器内,在 $150^\circ C$ 下经水热处理达 48 小时,再分离后在 $110^\circ C$ 下干燥。形成的粉体经 X 衍射分析鉴定为含锐钛矿型的层状钛酸。其平均粒径为 $8.6\mu m$,平均厚度为 $0.3\mu m$ 。

30

实施例 15

实施例 13 中采用的 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ (其平均粒径为 $9\mu m$,平均厚度为

1μm)作原料。在室温下用盐酸处理后再用正丙胺处理。除另有说明之外,采用如实施例 11 相同的条件得到层状钛酸化合物。经测定,该粉体中 K₂O 的余量为 5.1%,K 的离子交换率达 80%,而 Li 的离子交换率达 99%以上。其平均粒径为 8.3μm,平均厚度为 0.15μm。该干粉体在 500℃下灼烧 2 小时,产物经 X-射线表明存在锐钛矿型氧化钛。而且,干粉在 800℃灼烧 2 小时,经 X 衍射分析表明产物中存在金红石型的二氧化钛,锐钛矿型二氧化钛和少量的六钛酸钾。不管何种粉体都保持良好的层状结构。

实施例 16

10 将 10g 如实施例 5 相同方式制得的多层状钛酸盐 $K_{0.80}Mg_{0.40}Ti_{1.60}O_4$ 经搅拌分散于 5kg 3.5%盐酸溶液。其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。分离与水洗后,得到多层状钛酸中 K₂O 的余量为 1.7%,MgO 的余量为 5.8%。K 的离子交换率达 94%,而 Mg 的离子交换率达 50%。K 和 Mg 的离子交换含量达 66%。将该多层状钛酸分散于 5kg 水中。随后,边搅拌边加入 600g(70 当量%)5%异丙醇胺的水溶液。搅拌 30 分钟后,加入 3.5%盐酸溶液,调节溶液酸度 pH 为 2.0。搅拌 1 小时后,随后分离该分散液。再次用盐酸溶液处理。将过滤后的湿滤饼分散于水中。水洗涤后进行分离。该过程重复二次直至洗涤完全。反应产物在 110℃下干燥 15 小时后经粉碎机粉碎成层状钛酸粉体。经测定,该粉体中 K 的离子交换率达 98%,而 Mg 的离子交换率达 85%。其平均粒径为 5μm,平均厚度为 0.2μm。

实施例 17

将实施例 13 中合成的 10g 多层状钛酸盐 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ (其平均粒径为 9μm,平均厚度为 1μm)经搅拌分散于 1kg 0.5N 乙酸中,在如实施例 14 相同的条件下得到多层状钛酸化合物,其中的 K 离子与 Li 离子被氢离子或水合氢离子取代。将该多层状钛酸化合物分散于 1kg 水中。随后,边搅拌边加入 33g(100 当量%)10%正丙胺的水溶液得到解层后的多层状钛酸化合物分散液。将该分散液涂覆于 PET 片上,在室温下干燥形成多层状钛酸化合物的薄膜。此后,再在 110℃下干燥。该薄膜的椭圆对称测量表明它的折射率为 2.3。空腔谐振器测量表明它的介电常数在 3 兆赫下为 3.53,而未经涂覆的 PET 的值为 3.17。在厚度为 100μm PET 片上生成的薄膜层的厚度为 13μm。

实施例 18

采用如实施例 17 相同的条件合成层状钛酸化合物的悬浮液，将该悬浮液涂覆于玻璃基片上，自然风干后形成的层状钛酸化合物薄膜，再在 120℃ 下干燥。该薄膜在 300℃ 下再热处理 1 小时，使钛酸转化成二氧化钛。在热处理前和 300℃ 下热处理后分别滴加 0.1ml 的 10ppm 的亚甲基蓝水溶液到玻璃片的薄膜上以及单独玻璃片上。每块样品在黑($1\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)下曝光 5 小时。实验结果表明，在 120℃ 下干燥的薄膜的亚甲基蓝的蓝色稍微变浅，且在 300℃ 下进行热处理的薄膜蓝色完全退去，而在仅仅玻璃片上的仍维持其蓝色。

10 工业用途

本发明的多层状钛酸、层状钛酸、以及层状二氧化钛、有许多用途，其中包括用作油漆和树脂、化妆品、颜料与催化剂的填料，还可利用其本身性能，诸如阻热性，增强性，滑动性，防紫外辐射性，反射热辐射性，光催化性，气阻性，以及离子交换性能。

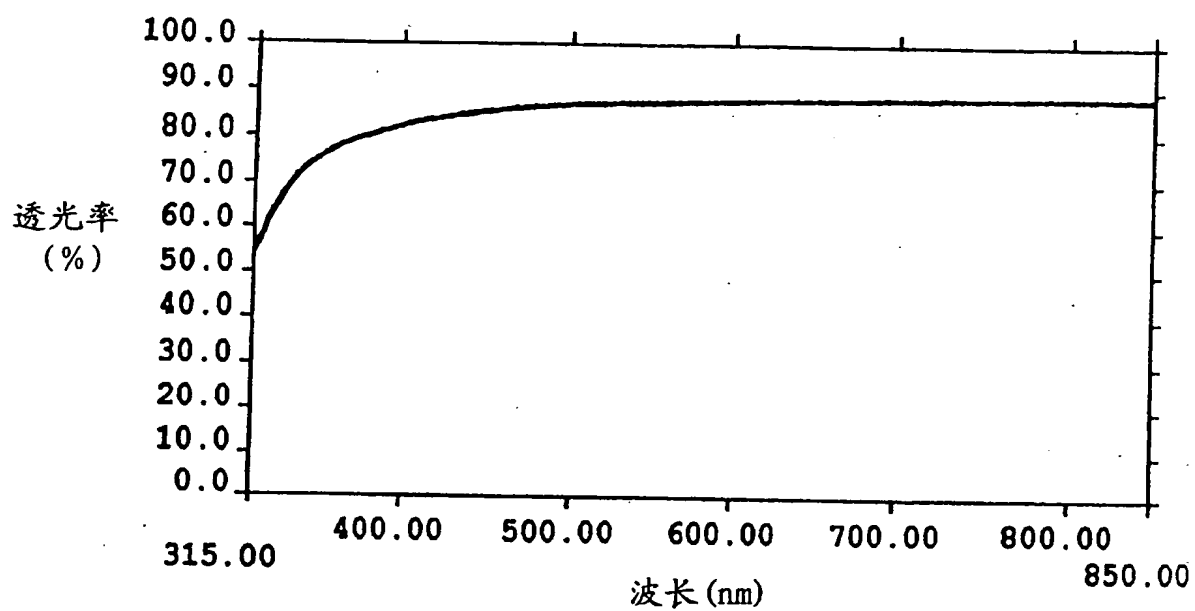


图 1

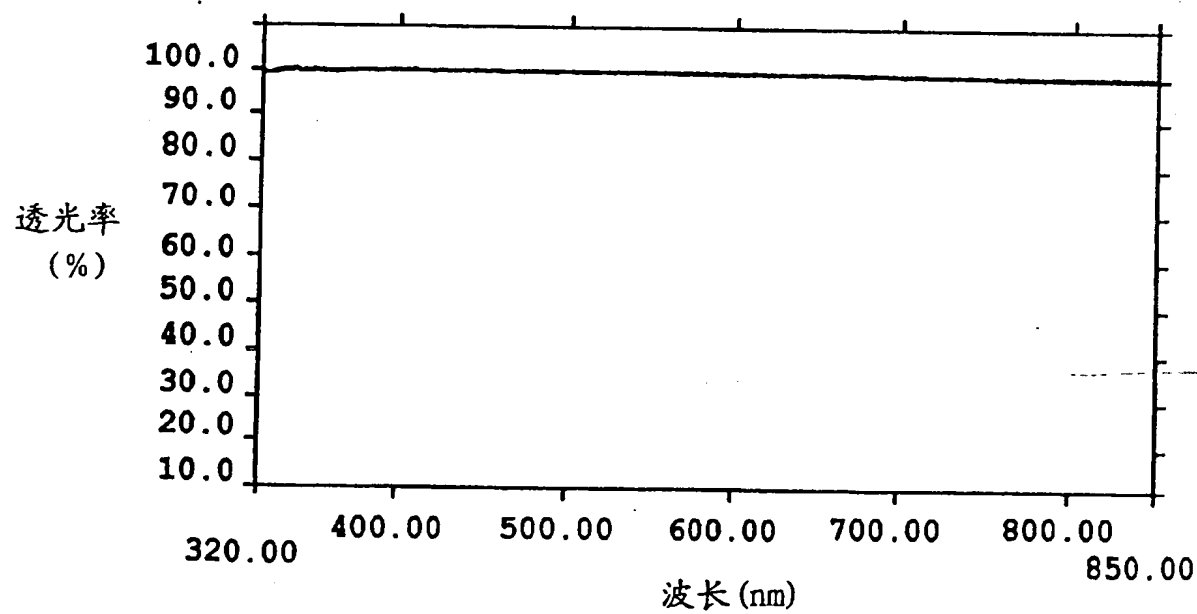


图 2

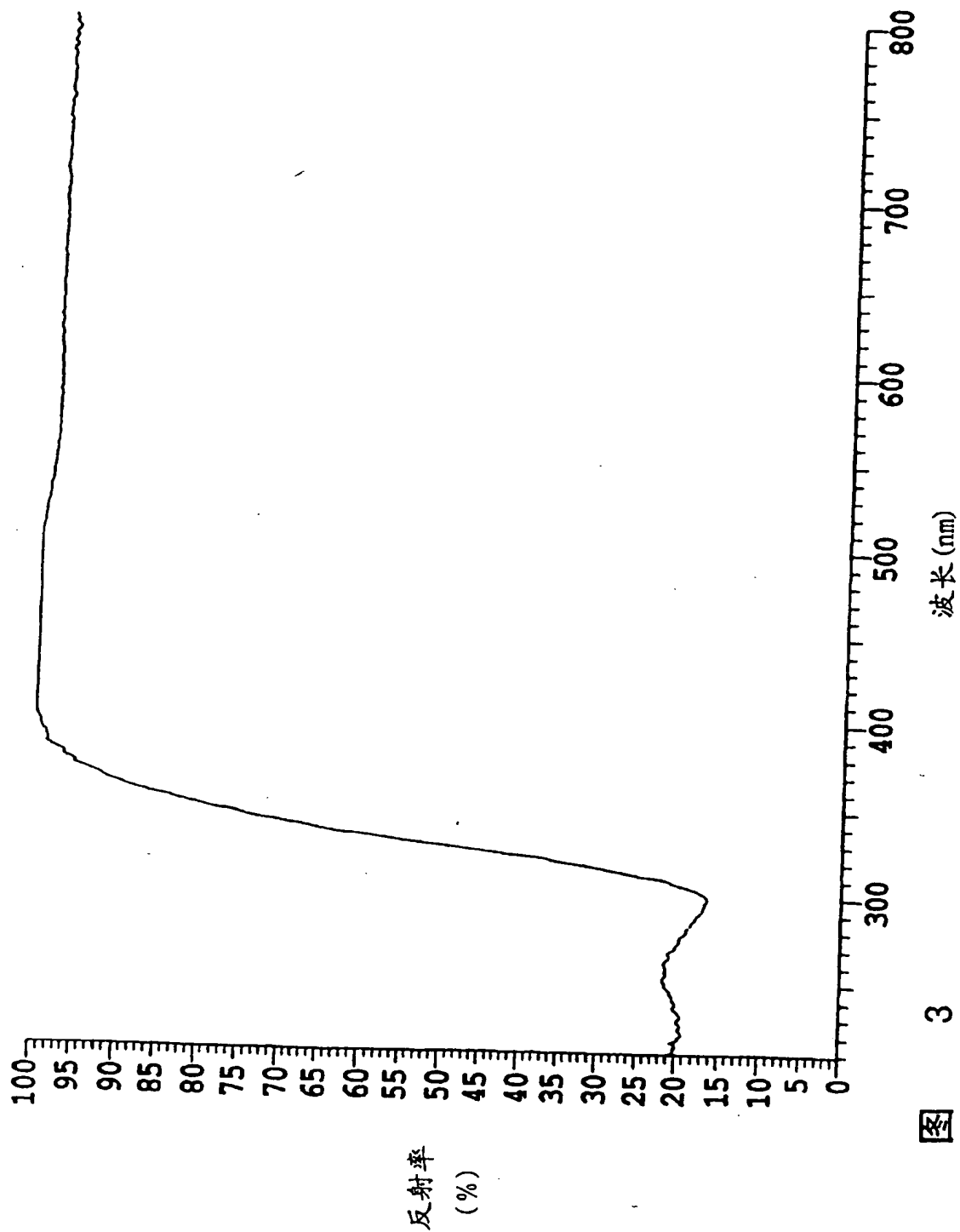


图 3